

L12 ANSWER 10 OF 16 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1995:595681 HCAPLUS  
DOCUMENT NUMBER: 122:316193  
TITLE: Thermoplastic resin compositions with heat stability  
and chemical resistance  
INVENTOR(S): Nagamune, Akiko; Ootsuka, Yoshihiro  
PATENT ASSIGNEE(S): Daicel Chem, Japan  
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: Japanese  
INT. PATENT CLASSIF.:  
    MAIN: C08L069-00  
    SECONDARY: C08G059-22; C08L063-00; C08L077-00; C08L077-02  
    INDEX: C08L069-00, C08L077-00, C08L067-04  
CLASSIFICATION: 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
Section cross-reference(s): 38  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 07062216	A2	19950307	JP 1993-212964	19930827
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1993-212964	19930827

ABSTRACT:

Title compns., useful for elec. parts, etc., comprise 100 parts 1/9-9/1 mixts. of polycarbonates and polyamides and 0.01-50 parts polycaprolactone (PCL) modified by epoxides. Thus, Iupilon S 3000 39.6, Ube 1013B 59.4, and Celloxide 2085 (PCL terminated by alicyclic epoxides) 1 part were mixed, melt-kneaded at 250-260°, and injection-molded to give a test piece showing good foaming inhibition, tensile strength 580 kg/cm<sup>2</sup> (ASTM D638), break elongation 250% (ASTM D638), and impact resistance 5 kg-cm/cm (ASTM D256).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-62216

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P Q			
C 0 8 G 59/22	N H N			
C 0 8 L 63/00	N J R			
77/00	L Q T			
77/02	L Q W			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-212964

(22) 出願日 平成5年(1993)8月27日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 長棟 晶子

兵庫県赤穂市新田102

(72) 発明者 大塚 喜弘

広島県大竹市玖波4-13-5

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリカーボネート樹脂の耐薬品性等の改良を目的とした同樹脂と、ポリアミド樹脂との熔融ブレンドにおいて、発泡またはゲル化という熱安定性の問題を解決し、物性バランスの優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリカーボネート樹脂及びポリアミド樹脂をベースとし、それにエポキシ変性したポリカプロラク톤を添加することにより得られる熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 上記構成により、ポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂との熔融混練時の特有の発泡が抑制され、物性のバランスのとれた樹脂組成物が得られた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート樹脂及びポリアミド樹脂の、重量配合比1/9~9/1よりなる樹脂組成物  
(A) 100重量部に、(B) エポキシ変性ポリカプロラクトン0.01~50重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱安定性及び耐薬品性のいずれにも優れた樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】 ポリカーボネート樹脂は、耐熱性や耐衝撃性に優れており、日常生活用品、事務機器等の各種機械部品、電気・電子部品等に多く使用されている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂は耐薬品性が悪く、応力存在下である種の溶剤と接触するとクラックを生じ易いという欠点を有する。

【0003】 このポリカーボネート樹脂の耐薬品性を改良するため、ポリアミド樹脂を溶融混合する試みがしばしばなされているが、ポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂を溶融混合すると、ポリカーボネート樹脂が分解して溶融成形が極めて困難であり、成形品が得られたとしても、成形品が変色したり、成形品に銀条が発生することから、この樹脂組成物は到底使用に耐えるものではないといった問題があった。

【0004】 それを解決するため、ポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂よりなる樹脂組成物に第3成分を添加する例がいくつか報告されている。例えば、特開昭62-197761には有効量の効果的なエポキシ官能性の相溶化剤の添加が示されている。このポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂よりなる樹脂組成物への添加は、確かにポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂より成る樹脂組成物の熱安定性改良、特に発泡抑制に有効であるが、しかしながらこの提案による樹脂組成物の熱安定性の改良は必ずしも十分でなく、溶融状態における滞留により増粘、ゲル化および着色等の問題を生じるといった問題がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ポリカーボネート樹脂の耐薬品性等の改良を目的として検討の結果ポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂との溶融ブレンドにおいて、エポキシ変性ポリカプロラクトンを添加することにより発泡またはゲル化という熱安定性の問題を解決し、優れた樹脂組成物の得られることを見出し本発明を完成した。即ち本発明は、ポリカーボネート樹脂及びポリアミド樹脂の、重量配合比1/9~9/1よりなる樹脂組成物(A) 100重量部に、(B) エポキシ変性ポリカプロラクトン0.5~50重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】 本発明において使用するポリカーボネート

樹脂は、2価フェノールより誘導される粘度平均分子量10,000~100,000、好ましくは15,000~60,000のポリカーボネートであり、通常2価フェノールとカーボネート前駆体から溶液法又は溶融法で製造される。

【0007】 2価フェノールの代表的な例としてビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキッド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパンブタン等をあげることができる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系化合物、特にビスフェノールAである。2価フェノールは単独で又は2種以上混合して使用することができる。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネート又はハロホルメート等をあげることができる。代表的な例としてはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート及びこれらの混合物をあげることができる。ポリカーボネート樹脂の製造に際しては、適当な分子量調節剤、分枝剤、触媒等も使用できる。

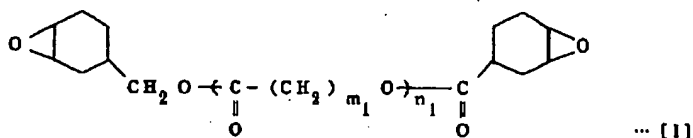
【0008】 本発明において使用するポリアミド樹脂は、3員環以上のラクタムの開環反応、重合可能なω-アミノ酸の重縮合反応、二塩基酸とジアミン等の重縮合で製造される。例えばε-カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、1,1-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、α-ピロリドン、α-ピペリドン等の重合体、更にはヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン等のジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸等のジカルボン酸とを重縮合させて得られる重合体又は共重合体等をあげることができる。具体例としてはナイロン4, 6, 7, 8, 11, 12, 6・6, 6・9, 6・10, 6・11, 6・12, 6/6・6, 6/12, 6/6T, 61/6T等があげられる。これらのポリアミドの分子量は、一般に一万以上、好ましくは13,000~50,000、特に15,000~30,000が好適であり、重合度100以上、特に130~500が好適である。なお、本発明のポリアミド樹脂は、金属あるいは両性金属の炭酸塩を含まないものが好ましく、これらは通常ポリアミド樹脂の滑剤、離型

3

剤、結晶核剤の成分として含まれるものである。

【0009】本発明の上記ポリカーボネートとポリアミドとからなる樹脂組成物(A)の配合比率は、重合比で1/9~9/1の範囲である。ポリカーボネートがこれより多いとポリカーボネートの耐薬品性が改良されず、ポリアミドがこれより多いとポリカーボネートの特徴である耐熱性が損なわれる。

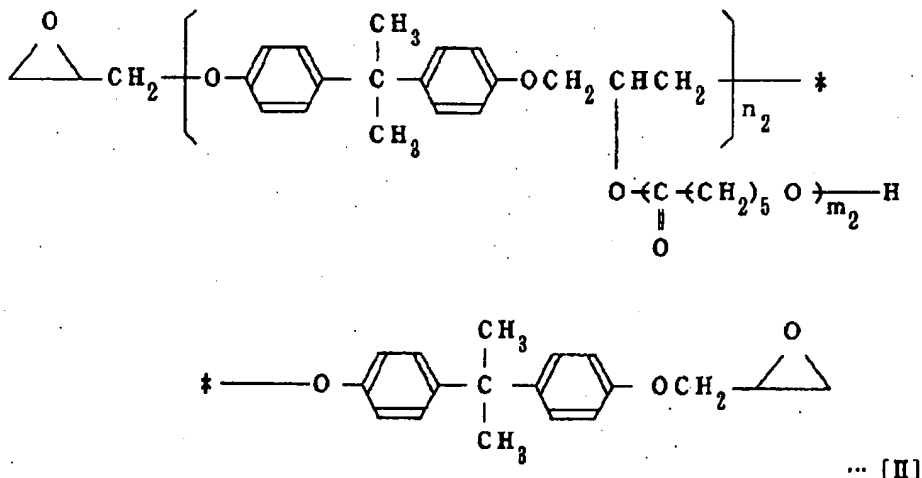
【0010】本発明で用いられる(B)エポキシ変性ポリカプロラクトンとは分子中にエポキシ基とポリカプロラクトン鎖をもつ高分子化合物であり、例えば(1)ポリカプロラクトン主鎖の両端にエポキシ基含有化合物が\*



(但し、 $m_1$ 、 $n_1$  は1~20の整数)で示される構造のもので、両末端に脂環式のエポキシ基を持ち、エポキシ当量が100~2,000の範囲であり、主鎖としてポリカプロラクトンを持つ重合体であり、特開平4-36263号に示された方法で製造することができる。具体的な例として、ダイセル化学工業(株)のセロキサイド2085等が挙げられる。このものの性質などはダイセル化学工業(株)の技術資料-セロキサイドに詳細に記述されている。このもののエポキシ当量は100~5,000(g/eq)の範囲であり、さらに好ましく※

※は300~2,000(g/eq)の範囲である。エポキシ当量が100(g/eq)より少なくとも5,000(g/eq)より多くても効果が充分にでない。なお、脂環式エポキシは、グリシジル型のエポキシと比較し耐熱性が良いことを特徴とする。

【0012】(2)ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応構造をしたエポキシ化合物の主鎖に有る水酸基にポリカプロラクトンの枝が結合したものとしては、例えば下式 [II]

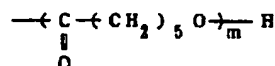


(但し $m_2$ 、 $n_2$  は1~20の整数)で示される構造式を持ち、ハードセグメントとして、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応構造が、又ソフトセグメントとしてポリカプロラクトン(以下PCLと記す)を持つ熱可塑性樹脂であり、特開昭57-164116号に示された方法で製造することができる。具体的な例として、ダイセル化学工業(株)のブラクセルG-102、G-402等が挙げられる。このものの性質などはダイセル化学工業(株)の技術資料-ブラクセルGに詳細に

記述されている。

【0013】本発明で用いられるカプロラクトン変性エポキシ樹脂の構造要素としては、前記の式 [II] 中のポリカプロラクトン(PCL)成分

【化3】



が5~90重量%であることが好ましく、5重量%以下では、得られる最終組成物の相分離が著しくて、組成物

が非常に脆くなる。一方PCL成分が90重量%をこえるとPCL変性エポキシ樹脂自体の耐熱性が低下して、組成物は、耐衝撃性が高いけれども耐熱性が低下してしまい実用的な樹脂を得がたいため本発明の目的にそぐわない。

【0014】本発明の上記成分A、Bの配合比率は以下に示す配合比率が最も効果的である。

【0015】A組成物100重量部に、B成分0.01～50重量部の範囲である。さらにより好ましくは0.01～30重量部である。B成分が0.01重量部より少ないと効果が十分にでず、また50重量部より多いと熱可塑性樹脂組成物の物性の低下を引き起こす。

【0016】なお、本発明の組成物は、樹脂組成物の特性を損なわない範囲内で上記配合物以外に例えば酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を含有してもよい。

【0017】本発明の樹脂組成物は、混成成分をタンブラー・ブレンダー、ナウターミキサー、パンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。

【0018】本発明の組成物は任意の成形方法、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形、回転成形に適用でき、成形時の熱安定性、得られた成形品の耐薬品性は極めて良好である。

【0019】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって具体的に説明する。尚、例中の%、部は特に断らない限り重量基準である。

【0020】使用原料

芳香族ポリカーボネート樹脂（商品名：ユーロピロンS 3000、三菱瓦斯化（株）製）、ナイロン6（商品

名：ウベ1013B、宇部興産製）に、（B）両末端脂環式エポキシ変性ポリカプロラクトン（商品名：セロキサイド2085、ダイセル化学工業（株）製）、ポリカプロラクトン変性エポキシ樹脂（商品名：ブラクセルG402、エポキシ樹脂/PCL=80/20（wt%）、ダイセル化学工業（株）製）、またその比較例としてポリカプロラクトン（商品名：ブラクセルH7、ダイセル化学工業（株）製）、Bis-A型エポキシ樹脂（商品名：エポトートYD7020、エポキシ当量3, 800g/eq、東都化成（株）製）を使用した。

【0021】実施例1、2及び比較例1、2

第1表に記載した量配合し、混練した。混練はすべて東芝機械プラスチックエンジニアリング社製TEM35B二軸押出機を使用し、250～260℃で溶融混練してペレットにした。

【0022】得られた樹脂組成物は、射出成形により試験片とした。得られた試験片を使用して物性測定を行った。結果を表1に示す。

【0023】（1）成形品の着色評価

20 実施例1～7および比較例1～8で得られたペレットを再度溶融混練し、押出機内の樹脂置き換え後、フィーダーおよびスクリーをとめ15分間滞留した。滞留後のストランドで発泡のあるものを×、ないものを○、着色のあるものを×、ないものを○と目視で評価した。

【0024】（2）引張り試験

ASTM規格D-638に準ずる。

【0025】（3）耐衝撃性試験（アイゾットノッチ付き）

ASTM規格D-256に準ずる。

【0026】

【表1】

表 1

	混 練 組 成 (重量%)						滞留後 の発泡	引 張 り 試 験		耐 衝 撃 試 験 (kgf・cm/cm)
	PC	N76	セロキサイド 2085	ブラクセル G-402	ブラクセル H7	エポトート YD-1020		破断伸度 (%)	降伏強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	
実施例 1	39.6	59.4	1	—	—	—	○	250	580	5
実施例 2	59.4	39.6	1	—	—	—	○	230	580	4
実施例 3	38	57	—	5	—	—	○	>300	580	8
実施例 4	57	38	—	5	—	—	○	270	580	7
比較例 1	38	57	—	—	5	—	×	150	550	3
比較例 2	57	38	—	—	5	—	×	100	550	3
比較例 3	38	57	—	—	—	5	×	230	570	8
比較例 4	57	38	—	—	—	5	×	170	580	5

【0027】

【発明の効果】実施例に示したように、本発明はポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂との熔融混練時の特有

40 の発泡がかなり抑制され、物性のバランスのとれた樹脂組成物が得られることがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

/(C08L 69/00

77:00

67:04)

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所